



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

제 I 장 서론

우리나라는 지난 40여 년간 급속한 도시화와 산업발전을 이룩한 반면 연안 해역은 과다한 생활하수, 산업폐수에 오염되어 왔다. 그러나 연안해역이 가지는 자정능력의 한계를 인식하지 못하고 일관성 없이 연안 해역을 개발하고 관리하여 왔으며, 과다한 오염물질을 연안 해역으로 유입시킴으로서 우리나라 연근해는 부영양화가 급격히 진행되었고 적조발생이 빈번하게 되었다. 적조가 발생하면 어패류가 폐사하거나 독성을 가지게 되어 수산 업계에 직접적인 피해를 주게 되며, 해당 해역의 물질순환을 방해함으로써 해역의 생산성이 크게 감소된다.

현재 적조생물을 구제하는 방법은 적조생물을 파괴 또는 치사시키는 화학약품 살포법, 적조생물을 여과·원심분리하여 해면에서 회수하는 방법, 그리고 황토나 고분자응집제를 이용하여 적조생물을 흡착, 응집시켜 침강시키거나 회수하는 방법이 있다(김학균, 2001; 류영호, 2003; 류정곤 등, 2004). 이외에 약품 살포, 초음파 처리법, 오존 처리법 등이 시도된바 있지만 그 처리효율이 낮거나 별도의 시설과 설비가 필요한 점, 가격이 너무 비싸 실용화하기 곤란한 점 등으로 인하여 아직까지 널리 활용되지 못하고 있다(디엔텍, 2004). 이러한 적조생물 구제법 중에서 현재 가장 널리 활용되고 있는 방법은 적조 발생해역에 육상에서 채취한 황토를 직접 살포하여 적조와 황토가 응집되게 한 후, 바다 속으로 가라앉히는 황토살포법이다(박남중, 2003; 윤종섭, 2003; 류정곤 등, 2004). 이 경우 일시적으로 침전 제거된 적조생물의 재부상 문제, 황토의 지속적인 확보문제, 황토의 채취로 인한 육상생태계의 파괴문제, 황토의 대량 살포로 탁도가 높아져 어류 등이 폐사하는 문제, 살포된 황토의 침전으로 인한 연

안 저질생태계의 악영향 등에 대한 우려가 심각하게 거론되고 있다. 이러한 황토사용의 문제점으로 인해 황토와 비슷한 효과를 가지면서 부작용이 작은 대안물질의 개발이 필요하며(송 등, 2005) 더욱이 최근 정부의 4대강 사업의 준설로 인해 연간 준설토 발생량이 수억톤에 달할 전망으로 그 처리, 처분 및 재활용을 위한 연구가 시급한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 준설퇴적물에서 유기 및 무기오염물을 제거하고 개질처리하여 연안해역의 적조구제물질로 재활용 하는 것을 목적으로 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질을 안정화를 위하여 약 0.2m³ 용량의 완전혼합식 호기성 안정화 장치를 설계, 제작하여 유기물 제거효율을 평가하였으며, 중금속을 무해화 하기위하여 인산염과 초음파를 이용한 중금속 고정화를 위한 고정화가능성과 효율을 평가하였다. 또한, 준설퇴적물을 이용하여 제조한 적조구제물질의 효능과 적조생물 제거기작을 평가하였으며, 현장살포에 대한 현장검증연구에서는 적조발생 현장에서 사용하는 데 필요한 현장살포장치, 살포방법 및 효능검증에 대한 연구를 수행한 결과를 연구, 고찰하였다. 본 연구의 결과는 그 동안 황토살포에 의존하여 오던 적조구제법을 다변화할 수 있으며 폐기물 자원의 적정 재활용에 기여할 것은 물론 적조구제에 의한 해양생태계의 교란을 최소화 할 수 있는 것으로 기대된다.

제 2장 문헌연구

2.1 적조의 원인 및 피해현황

식물플랑크톤은 주변 환경이 좋아지면 빠른 속도로 분열하는데, 적조 생물들이 가지고 있는 색소는 바닷물의 색깔을 변하게 만든다. 적조를 일으키는 생물은 편모조류나 규조류가 대부분이지만 유글레나류나 원생동물인 섬모충류가 원인이 되는 경우도 있다. 적조발생의 원인으로서는 다양한 물리적, 화학적 환경변화를 들 수 있으나 일반적으로 바다의 자정능력을 초과하여 유입한 오염물로 인한 해수의 부영양화에 의해 촉발된다고 알려지고 있다. Fig 2.1 은 우리나라에서 어패류를 치사 시키는 적조종인 *Coccolodinium polykrikoides*, *Heterosigma akashiwo*, *Gymnodinium mikimotoi*, *Gyrodinium sp.*의 사진을 보여주고 있다.

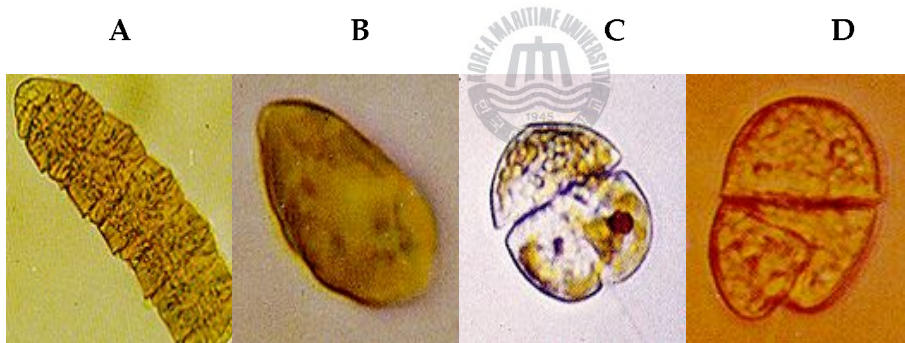


Fig 2.1 Harmful algae in fisheries in Korea. *Coccolodinium polykrikoides*(A), *Heterosigma akashiwo*(B), *Gymnodinium mikimotoi*(C), *Gyrodinium*(D) sp

적조가 발생하면 어패류가 폐사하거나 독성을 가지게 되어 수산 업계에

직접적인 피해를 주게 되며, 해당 해역의 물질순환을 방해함으로써 중국적으로로는 해역의 생산성을 크게 감소시키게 된다. Table 2.1 은 유해적조에 의한 수산피해 상황을 정리한 것이다. 우리나라에서 적조에 대한 과학적인 조사는 1960년대 이후 시작되었다. 1961년 진해만 부근의 진동만에서 적조가 목격된 이래 1970년대에는 104건의 적조가 진해만 일대에서 발생했다. 이들 적조는 대부분 규조류에 의한 것으로서 그다지 큰 피해가 없었으므로 큰 관심거리는 되지 못했다. 그러나 1978년과 1981년에 와편모조류에 의한 적조가 발생하여 양식장에 큰 피해를 준 후, 적조에 대한 관심은 한층 고조 되었다. 1981년 이후에는 발생 범위가 남해안 인근 해역에서 인천, 울산, 여수 등 전 연안으로 확대되었으며, 특히 1995년 이후 매년 남해안과 남동해안에서 발생하고 있는 코클로디니움 적조는 양식어장에 큰 피해를 끼쳐, 많은 관심을 불러 일으켰다. 적조는 우리나라뿐만 아니라 전 세계적으로 여러 나라에서 발생지역과 발생횟수가 지속적으로 증가하고 있다.



Fig 2.2 Coastal area affected red tide blooming in Korea

적조에 대한 기술적 대책으로서는 아래와 같이 적조의 발생을 방지하기 위한 예방조치와 일단 적조가 발생한 경우 그 피해를 가능한 한 줄이기 위한 조치로 구분할 수 있다. 적조발생을 근본적으로 억제시키기 위한 방법은 연안의 부영양화 현상을 방지하는 것으로서 육지의 생활하수, 산업폐수와 농수축산 폐수의 유입을 가능한 차단시키는 방안을 생각할 수 있다. 그러나, 육상기인 오염물질의 유입량은 연간 2천만톤을 넘고 이들 오염물질을 정화하는 연안 간석지는 매립으로 점차 감소하고 있어 연안 해역의 부영양화를 단기간에 제어하기는 현실적으로 어려운 상황이다. 또한, 해역별 수질기준과 방류수 수질기준은 점차 강화되고 있으나 바다의 자정능력이 크지 않은 지역의 경우 여전히 문제점을 안고 있다. 적조가 상습적으로 발생하고 있는 남해 동부 연안의 저질 중에는 많은 양의 유기오염물질이 퇴적되어 있고 남해안의 고밀도 양식장으로부터 상당한 유기물질이 생산되고 있다. 연안에 유입된 오염물질은 저층에 퇴적되어 부패 분해되면서 용존산소를 소비하고, 각종 유독성 물질을 생성하므로 이들 저질을 준설하거나, 갈아주거나, 폭기를 시키는 것이 필요하다. 1995년 9월과 같이 유독성 적조가 대규모로 장기간에 걸쳐 발생할 경우에는 적조생물을 단기간에 구제하여 연근해 수산업계의 피해를 최소화시키는 적극적인 방안이 활용되고 있다.

Year	Red tide organism	Damaged sea area	Damaged fishery	Amount (hundred million won)	Number of times
1993	<i>Cochlodinium</i>	Tongyeong, Goseong, Geoje	<i>yellowtail, sea bass, flatfish etc.</i>	84	38
1994	"	Geoje	<i>flatfish</i>	5	29
1995	"	Namhaean, Donghae, All coast	<i>flatfish, Epinephelus fario, yellowtail, abalone, sea squirt</i>	764	65
1996	"	Gyeongnam, Jeonnam coast	<i>flatfish, Epinephelus fario, yellowtail</i>	21	61
1997	"	Gyeongnam, Jeonnam, Busan, Gyeongbuk	<i>flatfish, Stephanolepis cirrhifer</i>	15	62
1997	"	Tongyeong, Namhae	<i>Epinephelus fario, yellowtail, Oplegnathus fasciatus etc.</i>	1.6	122
1999	"	Tongyeong, Pohang	<i>yellowtail, Epinephelus fario, Pagrus major, Sebastes inermis etc.</i>	3.2	83
2000	"	Gyeongnam	<i>yellowtail, Epinephelus fario etc.</i>	2.6	68
2001	"	Jeonnam, Gyeongnam, Gyeongbuk etc.	<i>Epinephelus fario, yellowtail etc.</i>	84	42

Table 2.1 Fisheries to be affected by harmful algae

2.2 우리나라의 적조방제 체제

우리나라는 1995년 관련 정부부처 합동으로 “해양오염방지 5개년 계획(1996~2000년)”을 수립하였으며, 적조예찰 및 피해예방연구, 오염해역준설, 연안어장 정화 및 정비, 김 양식 어장 무기산 사용방지, 방치폐선처리 및 처리장 설치, 우량사료 개발보급 등과 같은 적조방지종합대책을 시행하였다. 국립수산과학원에서 “적조상황실”을 설치·운영하기 시작한 것이 이 시기부터이다. 또한, 2001년부터는 새롭게 해양환경보전 종합계획(2001~2005년)을 수립하여 추진하였으며, 오염해역준설, 연안 어장 정화 등 적조방지와관련 사업을 지속적으로 수행하였다. 적조의 대책은 크게 적조의 발생을 방지하기 위한 예방과 적조발생 이후에 적조에 의한 피해를 줄이기 위한 조치로 구분된다. 적조 발생방지 대책은 과도한 부영양화 해소, 적조발생 자극물질의 제거, 천해매립의 제한 등과 같은 인간의 행위와 관련된 적조발생 요인을 줄이는 것과 관련된다. 적조로 인한 피해를 경감시키기 위한 방안으로는 적조 발생기구의 해명, 감시·예보태세의 정비 등의 예고와 조기발견과 적조생물의 회수 그리고 적조에 의한 피해기구의 연구, 차단, 도피, 양식기구의 개량 등의 폐사대책이 있을 수 있다(류정곤 등, 2004).

우리나라의 적조방제 추진체제는 중앙정부에서는 중앙적조대책본부를 구성하고, 각 지자체에는 적조대책위원회, 유관기관 및 단체에는 적조대책반을 구성하여 운용하고 있다. 적조의 예찰은 국립수산과학원에서 3월부터 11월까지 전국 연안 해역 77개 정점을 지정하여 정기적으로 적조를 예찰한다. 그리고 적조가 발생하면 국립수산과학원장이 적조를 예보하는데 Table 2.2 와 같이 4단계로 나누어 실시하고 있다. 즉 적조출현, 적조주의보, 적조경보 및 적조해제가 있는데 적조진행과 변화정보의 전파 및 어업 피해 방지를 위해서는 적조속보를 발령할 수 있도록 되어 있다. 한편 적조

방제를 위하여 방제선단을 구성·운영하고 있는데, 대상선박은 행정선, 방제선, 해경정, 군함 및 어선 등이 동원된다. 또한 농어업재해대책법에 의한 재해대책 명령서를 발부하여 방제인력 및 장비를 동원하고 있다. 적조방제를 위한 장비는 시·도별로 보유하고 있는데 전해수 황토살포기를 비롯하여, 적조제거기, 여과기, 산소공급기, 순환펌프 등 10여 개 이상의 장비가 있다. 지역별로 보면 어류양식 등 적조로 인하여 피해가 많이 발생하는 전남, 경남, 경북, 울산, 부산 등에 대부분 비치되어있다(류 등, 2004).



Criteria	Area size	Red tide concentration (ontogeny/mL)
Appearance		over 1 ontogeny
Warning	When the concern to fishery damage within a 2~5km (12~79km ²)	<ul style="list-style-type: none"> · Dinoflagellata <ul style="list-style-type: none"> <i>Chattonella sp.</i> : over 50 <i>Cochlodinium sp.</i> : over 300 <i>Gymnodinium sp.</i> : over 500 <i>Gymnodinium mikimotoi</i> : over 1,000 and the like : over 30,000 · Diatoms : over 50,000 · Mixing type : over 40,000 in the over 50% of dinoflagellata
Alarm	When the appeared big damage to fishery and concern within a 5km(79km ²)	<ul style="list-style-type: none"> · Dinoflagellata <ul style="list-style-type: none"> <i>Chattonella sp.</i> : over 100 <i>Cochlodinium sp.</i> : over 1,000 <i>Gymnodinium sp.</i> : over 2,000 <i>Gymnodinium mikimotoi</i> : over 3,000 and the like : over 50,000 · Diatoms : over 100,000 · Mixing type : over 80,000 in the over 50% of dinoflagellata
Release	When the red tide has been destroyed and the no risk of damage the fishery, recovered of quality of water to normal stat.	

Table 2.2 Forecasting criteria for red tide occurrence

(http://portal.nfrdi.re.kr/external/environment/redtide/operation/operation_04.jsp)

2.3 적조 구제 기술현황

지금까지의 보고에 의하면 연안 해역으로부터 적조생물을 구제 또는 제거하는 방법은 적조생물을 파괴 또는 치사시키는 화학약품 살포법, 적조생물을 여과 또는 원심 분리하여 해면에서 회수하는 물리적인 방법, 그리고 황토 또는 고분자응집제를 이용하여 적조생물을 흡착 또는 응집시켜 침강시키거나 회수하는 방법, 동물성 플랑크톤의 포식압을 이용하거나 해양세균을 이용하는 생물학적 구제법 등으로 분류된다. Table 2.3참조(김학균, 2000; 디엔텍, 2004; 류영호, 2003; 류정곤 등, 2004). 이러한 적조생물 구제법 중에서 지금까지 가장 널리 활용되어 온 방법 중의 한 가지는 적조 발생해역에 육상에서 채취한 황토를 살포하여 적조와 황토가 응집되게 한 후, 바닥에 가라앉히는 “황토살포법”이었다(윤종섭, 2003; 류정곤 등, 2004). 황토살포법의 경우 일시적으로 침전 제거된 적조생물의 재부상 문제, 제한된 육상의 자원인 황토의 지속적인 확보문제, 황토의 채취로 인한 육상 생태계의 파괴문제, 황토의 대량 살포로 탁도가 높아져 어류 등이 폐사하는 문제, 살포된 황토의 침전으로 인한 연안 저질생태계의 악영향 등에 대한 우려가 심각하게 거론되고 있다(송영채 등, 2005). 황토살포법 이외에 황산동 등의 약품 살포, 초음파 처리법, 오존 처리법 등이 시도된바 있지만 그 처리효율이 미약하거나 별도의 시설이나 설비가 필요한 점, 가격이 너무 비싸 실용화하기 곤란한 점 등으로 인하여 상용화되지 못하였다. 최근에는 연안해역의 저층수를 펌핑하여 연직류를 형성함으로써 적조를 예방하는 연구도 진행하고 있다.

Methods	Application principle	Application material
Chemical spray	Death·destruction	Copper sulphate·compound
Ultrasonic	Destruction	Ultrasonic(160~4,000kHz)
Ozone	Toxic counteraction	Ozone
Filtration·sedimentation	Agglutination·filtration·centrifuge	flocculant·surface active agent
loess spray	Adsorption·death	Activity clay
Biological remedy	Sea plant extraction material	Physiological active material·Ciliata·Crustacea·Diatoms

Table 2.3 Technologies for red tide control



2.4 준설 퇴적물의 처리기술

우리나라는 자연적, 지리적 여건이 협소한 관계로 해양 공간 개발 및 해상로를 통한 운송이 꾸준히 증가하고 있는 실정이다. 이로 인하여 준설토 발생량이 지난 20여년간 꾸준히 상승하여 연간 11억톤을 넘어섰으며, 처리비용도 600억원에 육박하는 등 준설토 처리기술 개발의 필요성이 날로 증가되고 있다. 그러나 현재 퇴적물 환경기준치(Sediment Quality Criteria)설정, 오염퇴적물의 영향평가, 오염퇴적물 제거 및 처리를 위한 지침, 환경을 고려한 준설퇴적물의 처리방안 등 모든 관련 분야에 걸쳐 정부차원의 체계적인 관리가 이루어지지 않고 있는 실정이다. 준설 퇴적물은 일반사업장폐기물로 분류되어 유용토로 재활용되거나, 매립 또는 해양에 투기되고 있다. 물론 이러한 퇴적물은 주로 유해물질보다는 수질개선을 위한 유기오염퇴적물 제거를 목적으로 실시된 것이었지만 향후 정화목적의 퇴적물 준설은 일반적인 목적의 준설과는 달리 관리되어야 한다.

지금까지 오염된 퇴적물은 대부분 준설하여 쓰레기 매립장이나 먼 바다에 투기하였다. 이러한 방법은 준설과정에서 수질을 오염시키고 수중 생태계에 많은 피해를 주며, 투자한 비용과 인력에 비해 큰 효과를 얻을 수 없었다. 그리하여 지난 '80년대 이후 퇴적물을 현장에서 정화하는 기술들이 개발되어 왔다. 이 새로운 기술은 대부분 퇴적된 오염 물질이 분해될 때 필요한 산소나 질소 산화물 등과 같은 전자 수용체를 퇴적물에 공급하는 것이다. 그러나 종래에 사용했던 방법들은 물리·화학적 처리 위주로서 부가적인 2차 환경오염을 유발시키는 단점이 있다. 또한 약품 사용으로 인한 수질 악화와 상수원 및 지하수 오염은 국민 건강에 치명적인 질병을 일으킬 우려가 있다.

미국의 경우 하천의 준설토에 관한 사항은 Clean Water Act(CWA)에서 규제하고 있다. CWA에서는 준설토의 해양에 매립시 (1) 반드시 환경적 영향을 최소화할 수 있는 실제적 운영방법을 제시하여야 하고 (2) 법적 규제 한도를 지켜야하며 (3) 해양 생태계에서 매우 큰 부패가 발생하지 않아야 하며 (4) 환경적 부작용을 최소화할 수 있는 모든 현장 수단을 사용하도록 하고 있다. 이러한 방법의 기준과 제안된 매립방식을 평가하기 위한 환경적 기준은 미국환경청(US Environmental Protection Agency, USEPA)과 미국육군기술단(US Army Corps of Engineers, US ACE)이 담당하고 있으며(Wayne *et al.*, 2002), 분석방법과 실험방법에 관한 프로토콜은 "Inland Testing Manual" (USEPA and US ACE, 1998)와 "Green Book" (USEPA and US ACE, 1991)에서 각각 다루고 있다. Mulligan의 보고에 의하면 약 $3.0 \times 10^8 \text{ m}^3$ 의 준설토가 항구나 항만에 퇴적되어 있고 이중 $3 \sim 12 \times 10^6 \text{ m}^3$ 의 준설토가 심하게 오염되어 있다고 한다. 또한 준설토의 약 10%가 오염되어 있으며, 10년 이내에 100개소 이상의 superfund 사이트가 필요할 것으로 예상되고 있다(Mulligan *et al.*, 2001).

유럽의 경우, 준설토가 환경에 미치는 영향을 매우 중요하게 생각하여 2000년 SENSPOL(European Network on Sensors for monitoring water pollutions) network를 조직하여 준설토가 환경에 미치는 영향, 그리고 이를 해결하기 위한 방안을 조직적으로 연구하고 있다(S. Alcock *et al.*, 2003). 이들의 보고에 따르면 Lambro, Po, Adda, Isar, Elbe 강등에서 29개의 시료를 채취하여 실험한 결과 생식력에 영향을 줄 수 있는 독성의 경우, 영향 없음 17%에서 강한 영향 있음 10%까지 다양하였다. 호르몬의 경우, 영향 없음 3%, 강한 영향 있음 21%, 매우 강한 영향 있음 21%로 조사되었다. 네덜란드의 경우 1991년에서 2010년 까지 약 $2.4 \times 10^8 \text{ m}^3$ 의 오염된 준설토가 발생할 것으로 예상되어 이를 매립하거나

remediation 방법을 이용해 재사용하는 방법을 검토하고 있다(Vlerken, 1998).



제 3장 실험

3.1 실험재료

본 연구에서 사용된 적조구제물질의 원료인 해양 준설토는 부산 신항만 준설토 투기장에서 준설토를 채취하였으며, 채취된 시료는 변성을 막기 위하여 밀봉된 채취용기를 이용하여 실험실로 이송하여 해수와 무게비로 1 대 2로 혼합하여 슬러리화 하였고, 중금속 함량을 분석하여 Table 3.1에 나타내었다. 또한 준설토내에 함유된 유기물을 분해시키기 위해 하수처리장의 활성슬러지를 사용하였는데 준설토와 활성슬러지의 TCOD, SCOD, SS, VSS, TKN, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 등을 분석하였으며, 퇴적물에 함유된 중금속은 함량은 EPA 6010 방법에 준하여 전처리한 후 AAS를 이용하여 분석 하였다.

준설토적물의 중금속함량은 $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd}$ 순으로 나타났다. 준설토적물에 함유된 카드뮴과 크롬의 경우 3mg/kg 및 14mg/kg으로서 토양환경보전법에 규정된 토양오염우려기준 가지역 및 나지역 기준을 만족시키지 못하였다. 그러나, 납(Pb)과 구리(Cu)의 경우는 토양오염우려기준 가지역 기준을 모두 만족하고 있었다. 니켈(Ni)과 아연(Zn)의 경우 각각 50mg/kg 및 143 mg/kg로서 높은 값을 보였다.

Parameters	Activity sludge	Dredged soil slurry (3times dilution)
TCOD (mg/L)	2,171	8,155-10,969
SCOD (mg/L)	46	108-377
SS (mg/L)	2,600	191,150-268,650
VSS (mg/L)	2,450	14,450-24,350
TKN (mgN/L)	116	213-306
NH ₄ ⁺ -N (mgN/L)	7.8	8-18
NO ₂ ⁻ -N (mgN/L)	0.7	0-0.3
NO ₃ ⁻ -N (mgN/L)	47	0.8-1.2

Table 3.1 Chemical characteristics of active sludge and dredged soil

Heavy metal	Content (mg/kg)	Concern level in soil pollution	
		A area	B area
Lead (Pb)	46	100	400
Nickel (Ni)	50	-	-
Copper (Cu)	29	50	200
Zinc (Zn)	143	-	-
Cadmium (Cd)	3	1.5	20
Chromium (Cr)	14	4	12

Table 3.2 Contents of heavy metals in the dredged soil concern levels in soil

3.2 시료의 전처리

준설토를 이용한 친환경 적조구제물질을 제조하기 위하여 체분리 통해 조대물질을 분리하고 호기성 분해장치를 이용하여 유기오염물을 안정화시킨 후 인산염을 이용하여 중금속을 고정화 시켜 최종 안정화 하였다.

3.2.1 준설토의 체분리

준설토적물에 함유된 모래, 갑각류 껍질 등의 조대 이물질을 분리하기 위하여 준설토적물 시료를 중량비율로 1 : 2로 해수와 혼합하여 희석한 후 체의 개공목이 180 μ m인 체를 이용하여 이를 통과한 물질을 실험에 사용하였다. 체분리 결과 98% 이상이 체를 통과하는 실트질 물질이었으며, 조대형 불순물은 2% 미만으로서 매우 작았다.

3.2.2 유기물 분해



준설토적물에 함유된 유기물의 호기성안정화 전처리를 위한 장치는 직경 61cm, 높이 88cm인 원형 아크릴관을 이용하여 제작하였으며, 반응조의 유효 용량은 약 185L였다. 반응조 내용물을 호기성 상태로 유지할 수 있도록 반응조의 하단에는 산기관을 설치하였으며, 외부의 송풍기로부터 생산한 공기를 연속적으로 공급할 수 있도록 하였다. 장치의 상부 중앙에는 가변 전동모터를 설치하고 모터에 나선형 교반날개를 수직으로 연결하여 장치내부의 준설토적물 시료를 연속 교반함으로써 준설토적물에 함유된 유기물 등의 오염물질이 효율적으로 호기성 안정화될 수 있도록 하였다. 또한, 냉장보관 중인 준설토적물 시료는 연동펌프를 이용하여 연속으로 이송

하여 반응조 하단부에 설치된 유입구를 통하여 반응조에 주입될 수 있도록 하였다. 본 연구에서 설계한 준설퇴적물에 함유된 유기오염물질의 호기성 전처리를 위한 시스템의 측면 배치도는 Fig 3.1 과 같다.

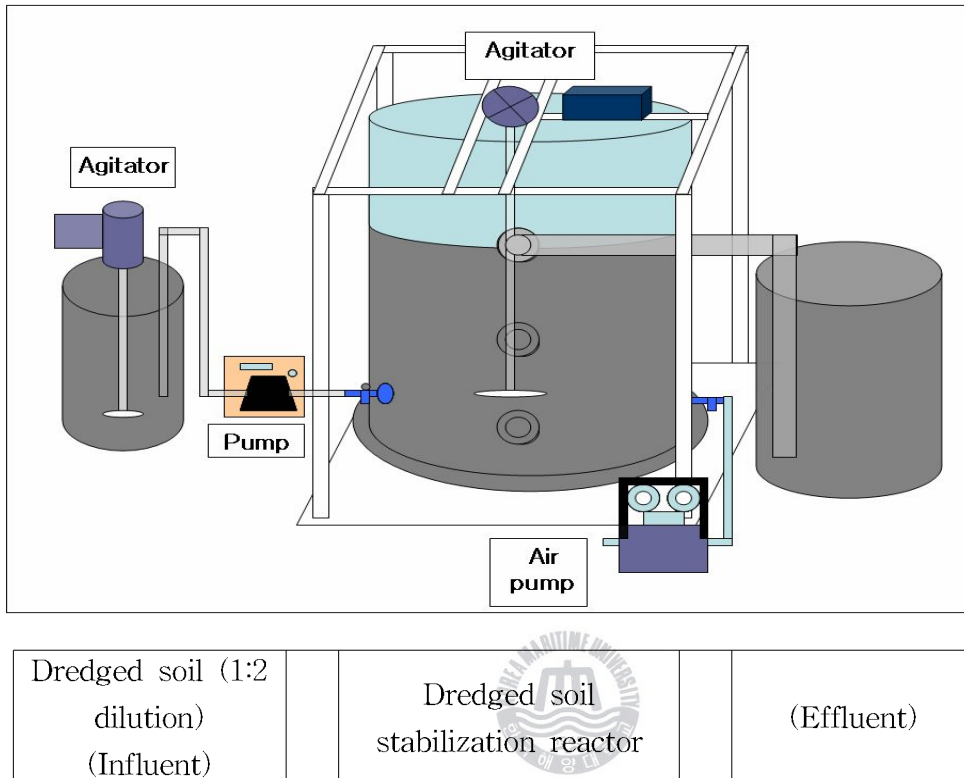


Fig 3.1 Aerobic stabilization system dredged soil

유기물 안정화 실험을 위하여 준설퇴적물 시료는 해수와 무게비로 1 대 2로 혼합하여 슬러리화하였다. 준비된 준설퇴적물 슬러리 시료는 별도의 교반 장치가 설치된 유입수 저장조에서 냉장보관하면서 연동펌프(peristaltic pump)를 이용하여 유기물 안정화 장치에 연속 유입시켰다. 유기물 안정화 장치는 준설퇴적물 슬러리의 주입에 앞서 하수처리장에서 채취한 활성슬러지를 이용하여 식종하였다. 활성슬러지와 준설퇴적물 슬러

리의 혼합액은 유기물 안정화 장치 내에 설치된 나선형 교반날개를 150rpm으로 회전시켜 연속교반 운전하였다. 또한, 유기물 안정화 장치 하부에 설치된 산기관을 통해 150L/min 이상의 속도로 공기를 공급하였다. 유기물 안정화 장치의 수리학적 체류시간 (HRT, Hydraulic Retention Time)은 운전 초기 5일로 유지하였으며 운전 51일 이후는 10일로 변경하여 운전하였다. 유기물 안정화 장치의 유출 슬러리는 별도의 유출슬러리 저장조에 유입시켜 저장과 동시에 중력에 의한 고액분리가 일어나도록 하였다.



3.3 인산염과 초음파를 이용한 중금속의 무해화

3.3.1 중금속 고정화

준설토에 함유된 중금속을 고정화하기 위하여 중금속 전체 당량의 10 배에 해당하는 인산염(KH_2PO_4)을 주입하였다. 또한, 인산염에 의한 중금속 고정화효율과 속도를 증진시키기 위하여 25.5kHz 주파수의 초음파 조사장치를 이용하여 112W의 강도로 약 30분간 초음파 처리하였다.

준설토적물에 함유된 중금속은 인산염주입과 초음파 처리에 의하여 유해한 농도 이하로 쉽게 고정화 가능하였다.

Metals	P addition	Metal Concentrations (mg/Kg DS) Before and after P addition					
		S1	S2	S3	S4	S5	S6
Cu	Before	14	16	18	12	12	19
	After	3	3	2	3	4	3
Zn	Before	102	101	106	85	86	54
	After	33	32	34	35	38	19
Cd	Before	6	8	8	16	6	6
	After	BDL	BDL	4	3	3	3
Pb	Before	37	38	31	35	35	29
	After	18	16	18	15	15	8
Ni	Before	25	19	25	24	18	31
	After	12	12	10	8	12	11

Table 3.3 Metal concentrations before and after phosphorous addition in the dredged soil

3.4 준설토의 적조제거 성능평가

3.4.1 적조구제물질의 효능 및 제거기작

준설토적물을 이용하여 제조한 적조구제물질의 적조생물구제 기작과 효율을 평가하기 위한 연구가 수행되었다. 실험을 위하여 적조생물인 *C. polykrikoides*를 한국수산과학원에서 분양받았으며, Table 3.4 의 수정 f2-Si 배지를 이용하여 24℃의 항온조에서 12시간 간격으로 광조건과 암조건을 교번하여 적조생물을 배양하였다. 배양하는 동안 배지는 1일 2회 수교반하였다.

Primary Stock Solution		Secondary Stock	Filtered Sea Water (1000 ml)*
Chemicals	Distilled H ₂ O		
NaNO ₃	37.5g/0.5L	A	1 ml/L
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	2.5g/0.5L	B	1ml/L
Na ₂ .EDTA	2.18g/0.5L	C	1 ml/L
FeCl ₃ ·6H ₂ O	1.575g/0.5L		
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.09g/0.5L	D	1ml/L
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.005g/0.5L		
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.005g/0.5L		
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.011g/0.5L		
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.003g/0.5L		
B ₁₂	0.25mg/0.5L	F	
Biotin	0.25mg/0.5L		
Thiamine HCl	0.05g/0.5L		

Table 3.4 Ingredients of f/2 stock solution (Guillard and Ryther 1962)

* Filter sterilize at 0.22µM before use and store at 4℃

준설퇴적물을 이용하여 제조한 적조구제물질의 효능과 제거기작을 조사하기 위한 실험실적 연구는 Fig 3.2 에서 보여주는 방법과 절차에 따라 단기독성 평가실험을 이용하여 수행하였다. 먼저 실험을 위하여 500mL 메스실린더에 f/2 배지에서 배양중인 적조생물 *C. polykrikoides*를 채웠으며, 초기 *C. polykrikoides*의 밀도는 1,800-2,000cell/mL이었다. 실험을 위하여 5mg의 적조구제물질을 10mL의 물과 혼합한 후 준비된 메스실린더의 수면에 주사기를 이용하여 살포하였다. 살포 1시간 후에 10mL의 시료를 채취하였으며, Utermöhl's solution (0.05 ml/l)으로 고정하였다. 채취된 시료는 Sedwick-Rafter cell(S-R cell)에 취하여 10배율의 광학 현미경 (Nikon YF-L)을 이용하여 적조생물의 밀도를 계수하였다. 또한, 시료의 일부는 적조구제물질이 적조생물 세포표면의 물성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 4°C에서 보관하였다. 또한, 황토를 이용하여 상기와 같은 실험을 수행하여 적조구제효율 및 적조생물 제거기작을 준설퇴적물로부터 제조한 구제물질과 비교하였다.

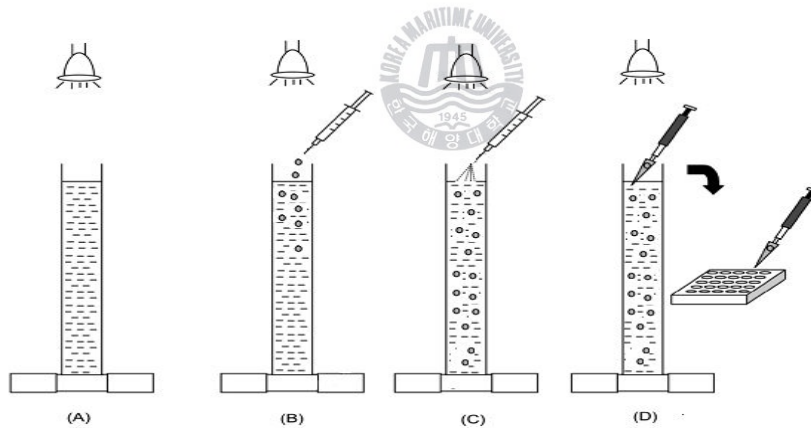


Fig 3.2 Test procedure for red tide remediation material (A: f/2 medium, B: *C.ploykrikoides* addition, C: spraying of sediment or soil, D: sample collection and storage)

3.4.2 적조구제물질의 해수 중 거동

본 연구에서는 해수면에 살포된 적조구제물질이 침강하는 동안 입자들의 농도변화를 평가하기 위하여 해수로 채워진 침전관을 이용하여 적조구제물질의 침전특성을 평가하였다 Fig 3.3. 실험에 사용된 침전관은 직경이 15cm였으며, 높이는 150cm이었다. 먼저 침전관에 해수를 채운 후 적조구제물질 1g을 10mL에 분산시킨 후 침전관의 해수표면에 살포하였다. 침전이 시작된 후 240min 동안 침전관의 다양한 높이에서 적조구제물질의 농도를 측정하였으며, 적조구제물질 살포 후 해수 중에서 적조구제물질의 침강특성과 농도변화를 평가하였다.



Fig 3.3 Sedimentation tests of red tide remediation materials

3.5 준설토 적조구제물질의 현장 효능 검증

유·무기오염물이 안정화 된 준설토적물을 해수로 살포적정 농도로 희석하여 현장에 살포하였다.

3.5.1 현장살포장치 연구

적조구제물질 슬러리를 적정 살포농도로 해수를 이용하여 희석하기 위한 약 200L 용량의 희석공정을 설계하였으며, 적정 살포 농도로 희석된 적조구제물질을 액상으로 분사하기 위한 분사노즐을 설계하였다. 설계된 살포장치는 아크릴을 이용하여 원형으로 제작하였으며, 그 성능을 시험하였다. 적조구제물질 슬러리 25L를 취하여 희석공정에 주입하였으며, 해수를 추가로 주입하여 전체 부피가 100L가 되도록 하였으며, 희석공정에서 적조구제물질의 희석특성을 평가하였다. 희석공정에서 희석이 완료된 적조구제물질은 펌프를 이용하여 살포시험을 수행하여 노즐의 성능을 평가하였다.



3.5.2 현장 조건하에서 적조구제물질의 효능검증

본 연구에서 준설토적물로부터 생산된 적조구제물질의 현장효능 검증 2008년 하계에 1회 수행하였다.

2008년 하계에는 남서해안에 적조발생빈도와 적조생물의 밀도가 낮아 현장실험 위치선정에 어려움이 있었다. 그러나, 현장 탐문과 한국수산과학원의 실시간 적조경보 자료를 활용하여 경남 남해군 미조면 연안에서 현장 효능평가 실험을 수행하였다. 대상해역에서 적조구제물질의 효능을 실

험을 수행한 실험위치는 현장관측을 통하여 적조생물의 밀도가 주변에 비하여 상대적으로 높다고 판단된 3곳으로 선정하여 각각 실험위치 I, II 및 III으로 하였다. 각 실험위치의 해역 면적은 약 100m×100m이었으며, 각각의 현장 실험위치는 서로 약 500m 떨어진 거리에 위치하여 있었다. 이때 대상해역의 수온은 24-27℃였으며, 적조생물인 *C. polykrikoides*의 개체 밀도는 1500개체/mL 였다.

준비된 적조구제물질은 펌프와 노즐을 이용하여 3곳의 시험위치 해수면에 살포하였으며, 시험위치 I, II 및 III에 살포된 적조구제물질의 건조중량은 각각 평균 0.4, 0.6, 0.9g/m²이었다. 적조구제물질의 효능을 평가하기 위하여 적조구제물질 살포전 및 살포 후 10분, 30분 및 60분에 각각의 살포위치에서 표층수와 중층수 및 바닥에 가까운 저층수를 Vandorn 시료채취기를 이용하여 채취하였다. 채취된 해수시료는 현장에서 온도, pH, 염도를 측정하였으며, 1L의 시료는 폴리에틸렌 병에 취하고 5mL의 Lugol 용액(2%)를 주입하여 적조생물을 고정하였으며 아이스박스에 보관하였다. 현장실험 직후 시료는 실험실로 운반하였으며, 광학현미경(Nikon YF-L)과 SedwickRafter cell(S-R cel)을 이용하여 적조생물을 계수하였다. 모든시료에 대하여 적조생물 계수 실험은 10회 반복하였다. Chlorophyll a는 시료 100mL를 여과(Whatman GF/F filter, 0.7mm pore size)한 뒤 여과물은 85% 아세톤으로 추출한 뒤 측정하였다. 나머지 시료는 TSS, VSS, TS, VS, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N 및 총인 분석에 이용하였다.

제 4장. 결과 및 고찰

4.1 시료의 전처리

4.1.1 유기오염물의 안정화를 위한 운전 연구

본 연구에서는 상기한 호기성 처리장치를 장시간 운전하였으며, 반응조 운전시간에 따른 각 분석항목의 변화를 Fig 4.1 에서 Fig 4.8 에 나타내었다. 먼저 TCOD는 초기 약 2,000mg/L의 농도를 보였으나, COD 값이 10,000mg/L 내외인 준설퇴적물 슬러리가 유입되면서 점차 증가하였으며 운전 18일 경과시점부터 약 8,000mg/L의 일정한 수준을 유지하여 다소의 TCOD제거가 관찰되었다. 그러나 이후 유출 TCOD의 제거율은 높지 않았다. 따라서 반응조내 미생물과 유기물의 접촉시간을 충분히 함으로서 입자성 유기물의 분해능을 향상시키기 위하여 HRT를 10day로 상향 조정하였다. 그러나 반응 90일이 경과한 시점까지 유입과 유출물의 TCOD에 유의할 만한 차이가 관찰되지 않았다. TSS와 VSS 역시 유입 유출수간 차이가 크지 않았다. 이는 준설퇴적물에 함유된 입자성 유기물의 대부분이 이미 안정화된 것으로 쉽게 분해되지 않는 성분임을 의미한다. SCOD의 경우 HRT 5일에서는 유입 유출 슬러리에서 큰 차이가 관측되지 않았으나, HRT 10일 조건에서는 유입수와 유출수의 SCOD에 유의할 만한 차이가 관찰되었다. 이는 용존성 유기물의 경우 고형물 형태의 유기물에 비해 분해가 쉽게 되기 때문인 것으로 판단된다.

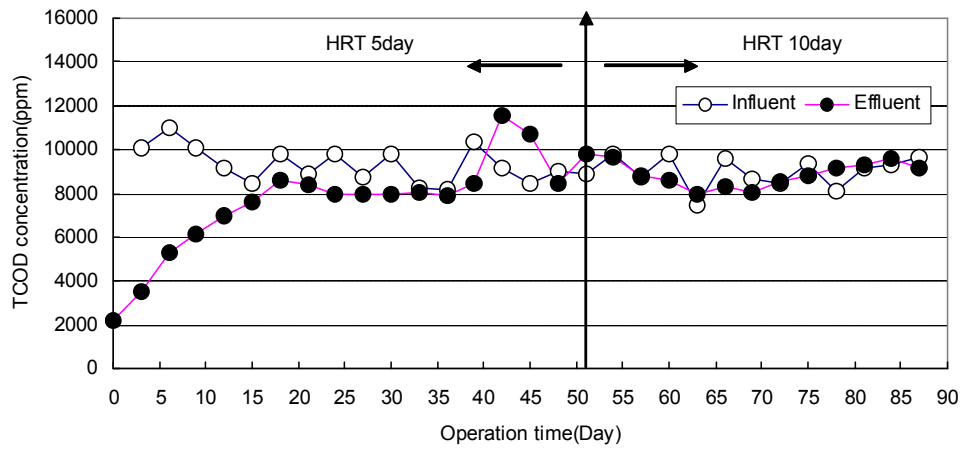


Fig 4.1 TCOD variation of the reactor depending on HRT

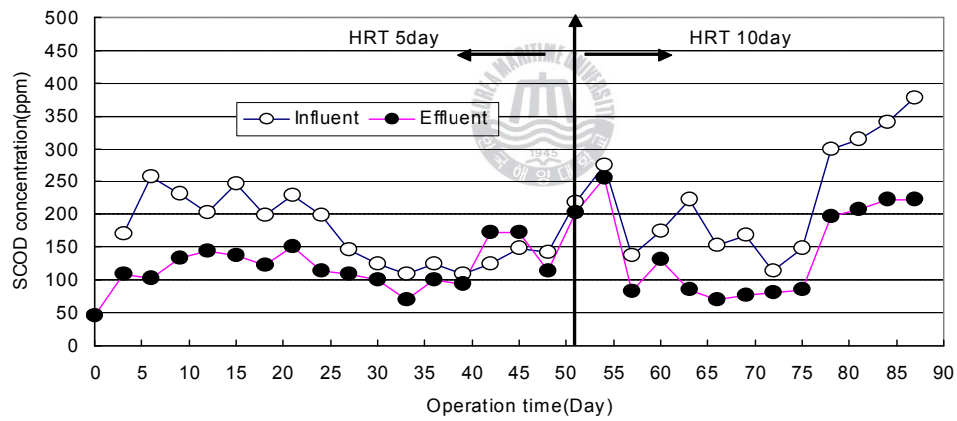


Fig 4.2 SCOD variation of the reactor depending on HRT

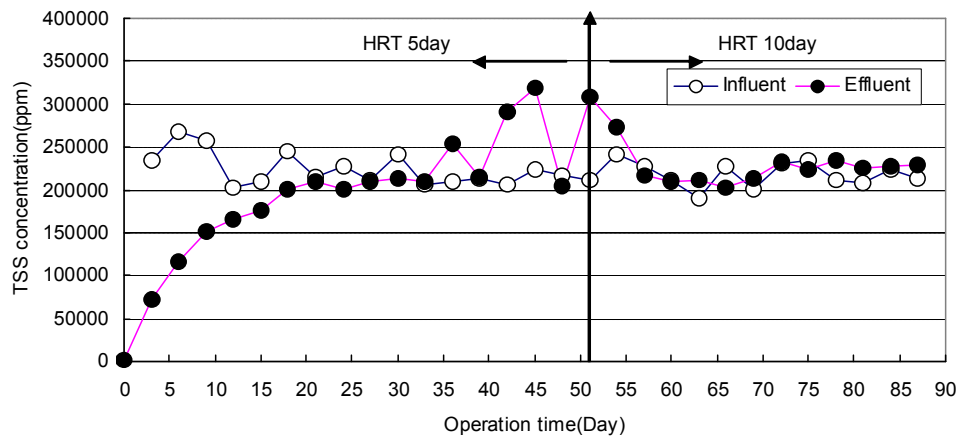


Fig 4.3 TSS variation of the reactor depending on HRT

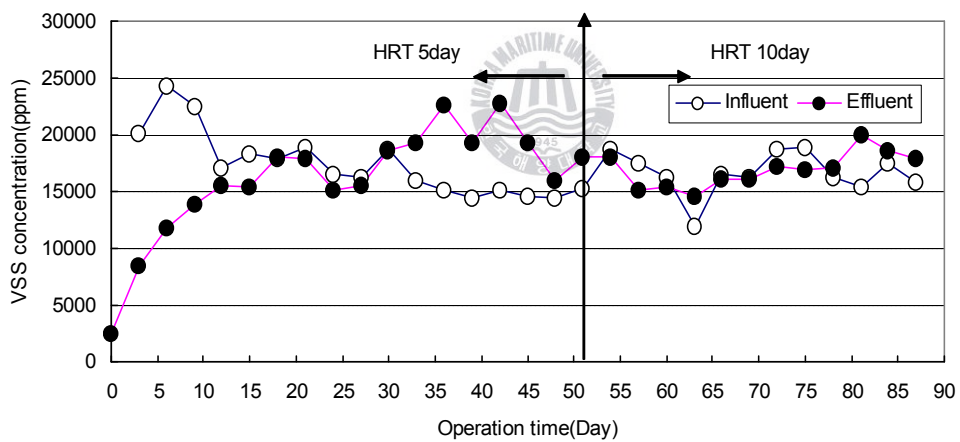


Fig 4.4 VSS variation of the reactor depending on HRT

한 가지 특이할만한 사실은 유입슬러리의 SCOD 농도가 최대 400mg/L 이하로 낮다는 것으로 이는 송 등의 연구에서 나타난 같은 배율로 희석한 준설토 퇴적물 슬러리의 SCOD 농도인 2,000mg/L보다 매우 낮은 값이다. 이 결과는 준설퇴적물에 함유된 유기물의 대부분이 더 이상의 안정화가 필요하지 않을 정도로 안정한 물질임을 의미하였다.

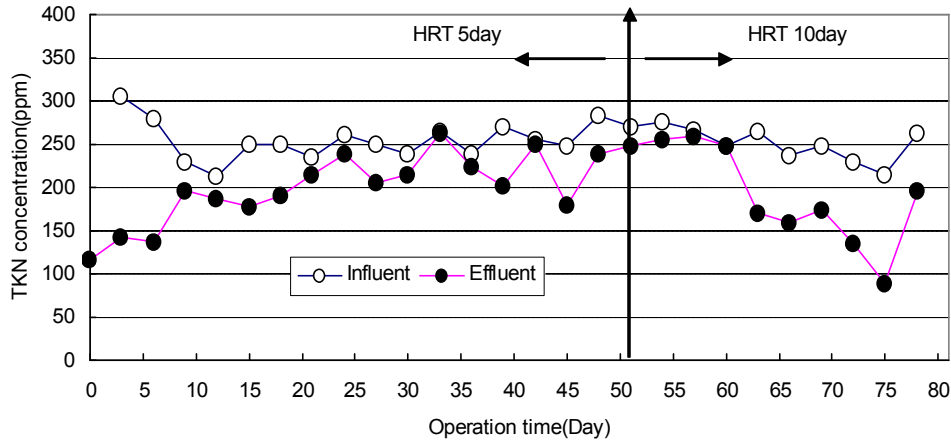


Fig 4.5 TKN variation of the reactor depending on HRT

한편, 유기물 안정화 장치의 반응조내 질소의 거동을 관찰한 결과 Fig 4.5 에서 Fig 4.8 에 나타낸 바와 같이 HRT를 5일에서 10일로 증가시킨 시점부터 TKN이 감소하면서 질산성 질소가 증가하는 현상이 발견되었다. 또한 암모니아성 질소가 지속적으로 반응조 내에서 제거되는 것으로 나타났다. 이는 유기질소가 분해되면서 생성된 암모니아가 반응조 내에 축적되지 않고 계속해서 질산화 미생물에 의한 산화반응을 통해 질산화되고 있음을 의미한다. 이와 같은 질산화 현상은 분해성 용존 유기물이 충분히 존재하지 않는 조건에서 긴 수리학적 체류시간을 유지해 줌으로 인해 질산

화 미생물이 종속영양성 미생물과의 경쟁을 극복하고 성공적으로 성장하였기 때문에 사료된다. 결과적으로 본 운전에서 사용된 준설퇴적물 시료의 경우 TKN이 분해되었으며 유출수 용존성 유기물도 250mg/L 이하로 유지되었으므로 안정화가 이루어졌다.

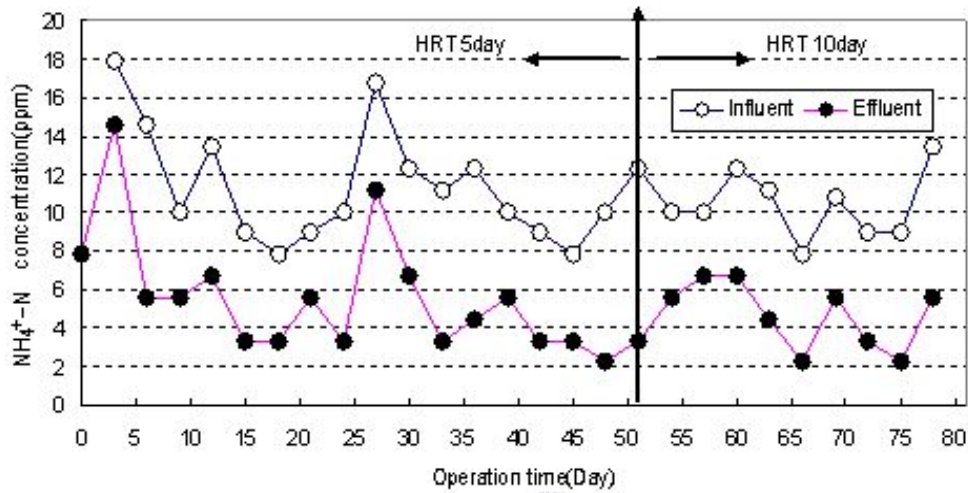


Fig 4.6 NH₄⁺-N variation of the reactor depending on HRT

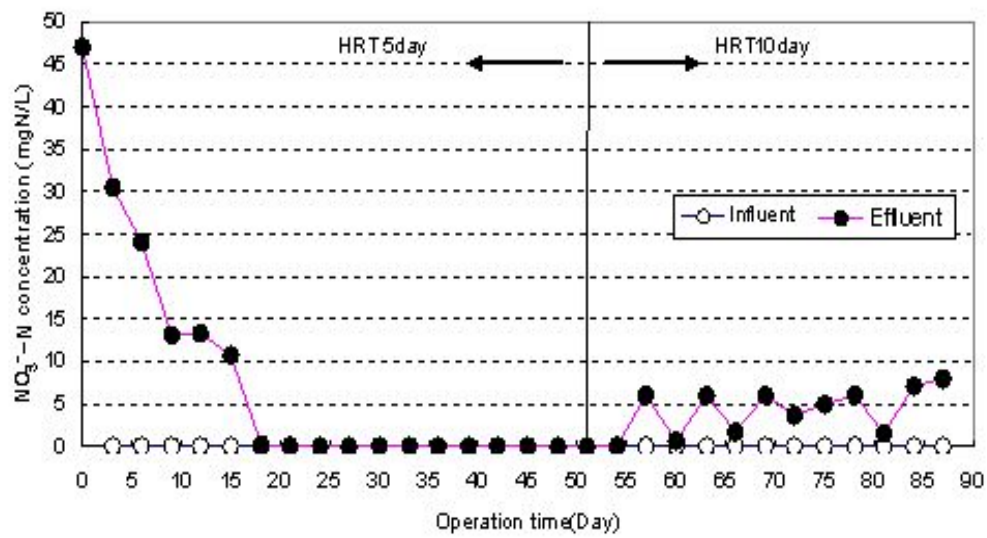


Fig 4.7 NO₃⁻-N variation of the reactor depending on HRT

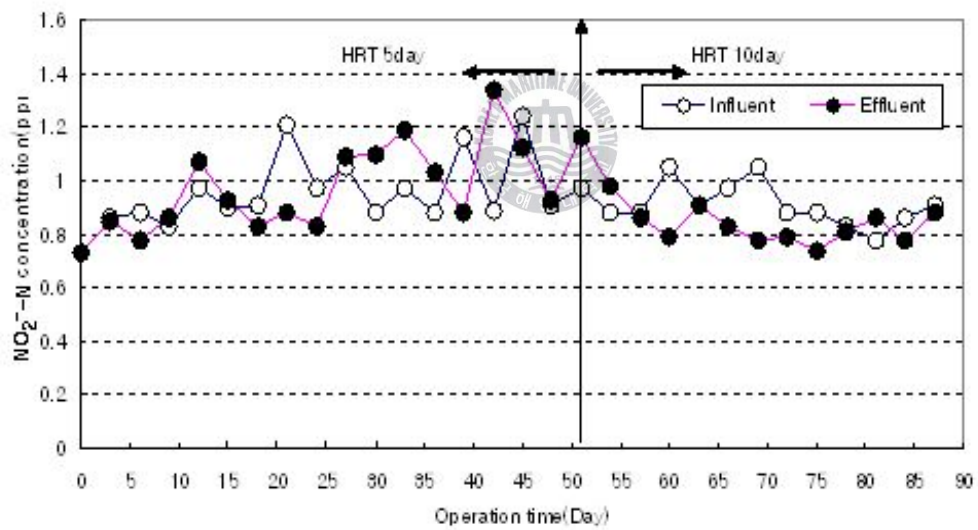


Fig 4.8 NO₂⁻-N variation of the reactor depending on HRT

4.1.2 유기물 안정화 효율에 대한 물리화학적 처리의 영향

알칼리 전처리에 따른 SCOD의 변화와 유기물의 용해도 변화를 Fig 4.9와 Fig 4.10 에 각각 나타내었다. NaOH를 20meq/L의 농도로 가하였을 때 90분간 SCOD는 초기 164mg/L에서 크게 변화하지 않았으며 150분 경과시점부터 260-270mg/L의 범위에 머물며 큰 변화를 보이지 않았다. 한편 40meq/L의 농도에서는 초기 90분간 SCOD가 300mg/L까지 서서히 상승하고 이후 300-330mg/L의 범위를 유지하였다. NaOH의 투입량을 60meq/L로 증가시킨 결과 초기 90분간 SCOD의 증가율이 더욱 더 향상되어 이후 400-460mg/L의 범위를 나타내었다. 그러나 Fig 4.10 에서 알 수 있는 바와 같이 전체 입자성 COD 물질 중 알칼리 전처리에 의해 용존성 COD 물질로 전환된 비율은 최대 5% 미만에 그쳤다. 유기물 함량이 높고 대부분 미생물 생체로 구성된 하수슬러지의 경우 알칼리 전처리에 의해 30-40%의 COD solubilization 효율을 얻을 수 있는 반면, 본 연구의 준설퇴적물의 경우 알칼리 전처리만을 단독으로 시행할 경우 입자성 유기물의 용존성 물질로의 전환은 충분하지 않았다.

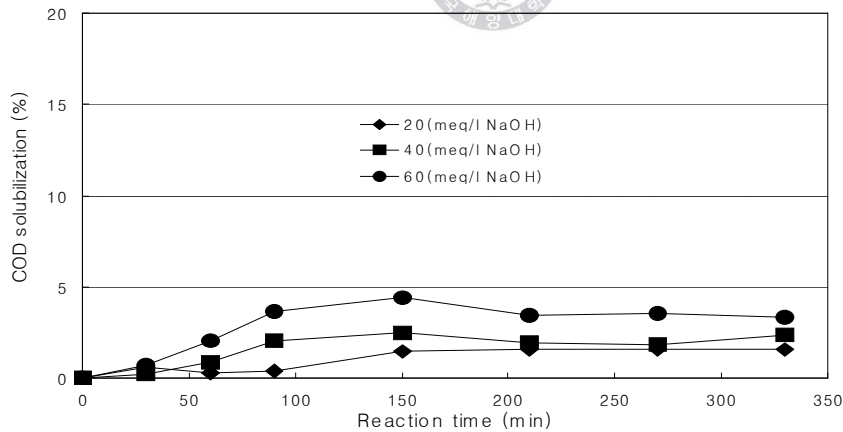


Fig 4.9 Effect of alkali pretreatment on COD in the reactor

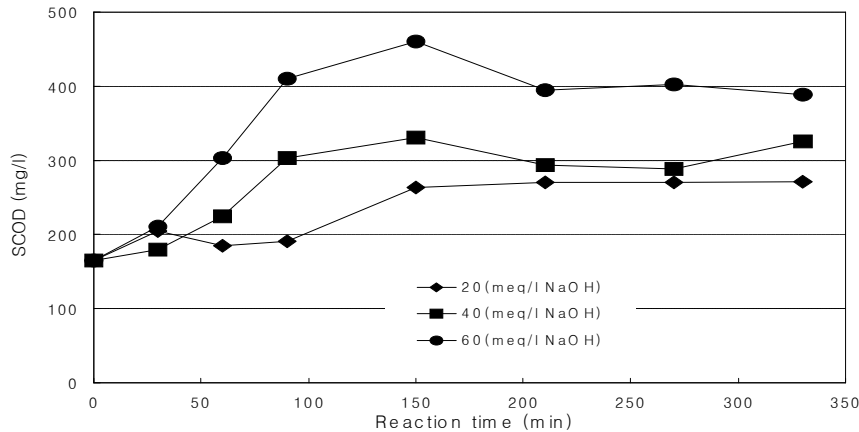


Fig 4.10 Effect of alkali pretreatment on SCOD in the reactor

NaOH를 20, 40, 60 meq/L 농도로 투입하고 초음파를 가하면서 SCOD를 관찰한 결과 Fig 4.11 과 같이 20meq/L 농도에서는 초음파를 가하지 않은 경우나 초음파를 가한 경우에 있는 큰 차이가 없었으나 40meq/L와 60meq/L 농도에서는 초음파를 가할 경우 SCOD 생성을 크게 향상시킬 수 있었다. 특히 60meq/L에서는 초기 100분에 600mg/L까지 SCOD가 증가하여 다른 조건에서의 결과를 압도하였다. 일반적으로 초음파를 가할 때 예상되는 효과는 물에 cavitation이 발생하여 OH radical이 많이 생기고 산화력이 증가하는 것이다. 따라서 NaOH 투입과 함께 초음파를 조사함으로써 유기물의 산화가 촉진되고 고분자유기물의 저분자화가 진행되어 SCOD가 상승하는 것으로 사료된다. 한편, 초음파 조사시간은 처리의 비용과 직접적인 관계가 있으므로 이를 최소로 유지해야 한다. 이 같은 점을 고려할 때 초음파 조사시간은 120분이 적절한 것으로 결정하였다.

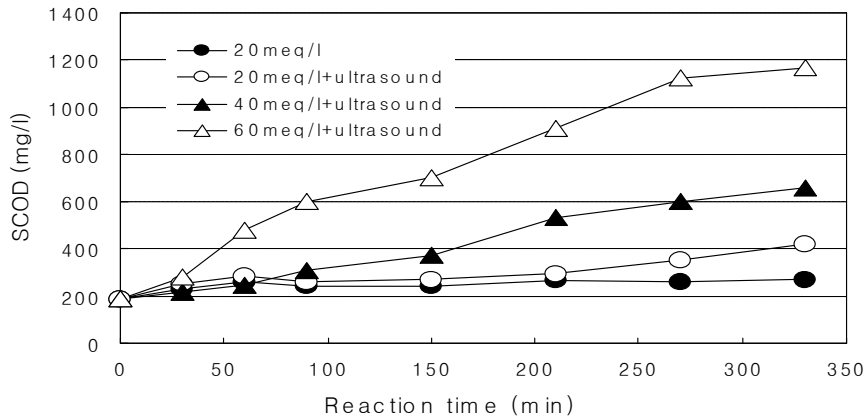


Fig 4.11 Effect of alkali pretreatment on SCOD in the reactor

본 연구에서 시행한 물리화학적 전처리에 의해 유기물의 생분해도가 증가할 것으로 기대되었고, 이를 확인하기 위해서 전처리한 시료를 이용하여 회분식 안정화 반응기를 운전하였다. 그 결과 Fig 4.12 와 같이 NaOH 처리시료와 NaOH 및 초음파 동시 처리 시료의 경우 모두 TCOD농도가 반응시간이 경과함에 따라 점차 감소하였다. TCOD의 제거율은 초기 10일은 10-20%의 범위에 있었고 25일 경과시점부터 다시 증가하기 시작하여 최대 28-39%의 범위에 도달하였다. 전반적으로 TCOD는 NaOH와 초음파를 동시에 처리하는 경우가 낮게 유지되었다. SCOD의 경우 NaOH와 초음파를 동시에 처리한 시료에는 NaOH 단독 처리 시료에 비하여 초기 SCOD 물질이 많았으나 Fig 4.13 에서와 같이 그 분해속도는 상대적으로 빠른 것으로 나타났다. 특히 초기 반응 10일간 약 38% SCOD 제거가 이루어졌다. 이로부터 NaOH와 초음파를 동시에 가함으로써 추가적으로 증가하는 SCOD는 상당 부분 생분해가 용이하며 따라서 유기물의 안정화 효율 향상을 위해서 전처리를 할 경우 NaOH와 초음파 동시 처리가 좋을 것으로 사료된다.

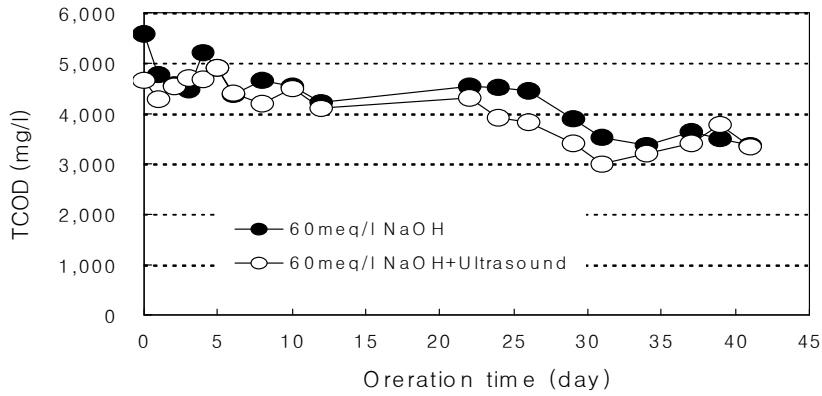


Fig 4.12 Effect of NaOH and ultrasound treatment on TCOD in the reactor

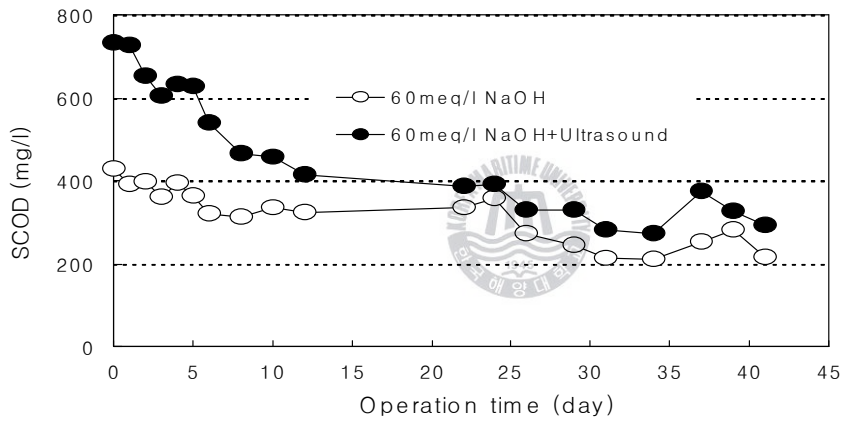


Fig 4.13 Effect of on NaOH and ultrasound treatment SCOD in the reactor

한편, SS 성분은 Fig 4.14 와 Fig 4.15 에 나타난 것과 같이 호기성 안정화 장치에서 서서히 감소하여 최종적으로 감소율이 최대 15%(TSS) -28% (VSS)인 것으로 관찰되었다. Fig 4.3 과 Fig 4.4 에서 전처리 하지

낮은 준설토의 SS를 생물학적 방법으로 분해하는데 효율이 미미하였던 것과는 달리 전처리를 행할 경우 그 소요기간은 길지만 고형물의 미생물 분해가 가능함을 시사하는 결과이다. 다만 SS의 감소에는 미생물에 의한 분해효과 외에도 분석 시료 채취로 인한 희석효과도 영향을 미쳤을 것이므로 실제 고형물 분해는 측정치보다 낮을 것이라 판단된다. 한편 NaOH와 초음파를 동시 처리할 경우 NaOH 단독 처리에 비해 고형물의 분해가 더 향상되었다.

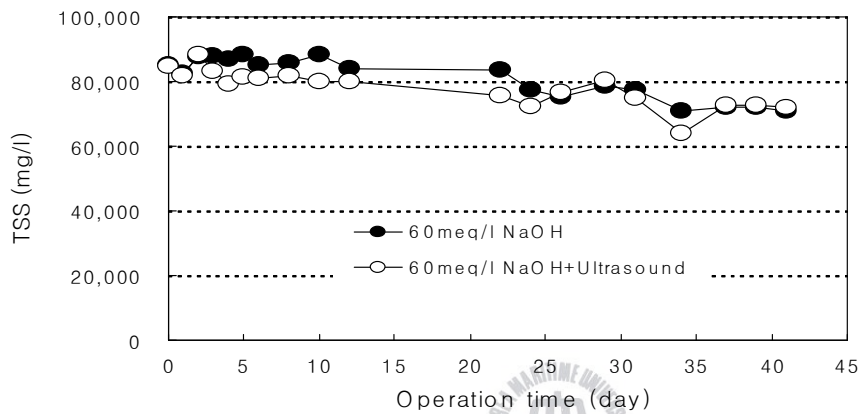


Fig. 4.14 Effect of on NaOH and ultrasound treatment on TSS in the reactor

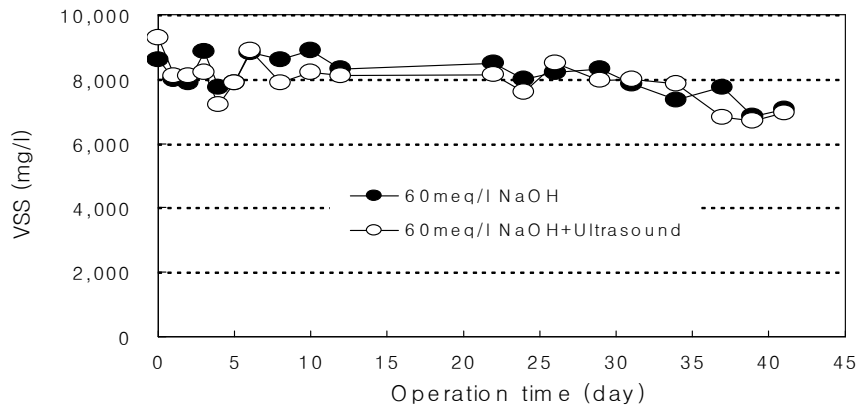


Fig 4.15 Effect of on NaOH and ultrasound treatment on VSS in the reactor

4.2 인산염과 초음파를 이용한 중금속의 무해화

4.2.1 인화합물을 이용한 중금속 고정화

고정화연구에서는 준설퇴적물 시료에 고정화 약품인 인화합물을 주입하고 3일간 시간에 따른 중금속의 함량변화를 평가하였다. 이때 준설퇴적물의 중금속함량 변화정도는 중금속 종류별로 차이를 보였으나, 전반적으로 인화합물을 주입한 후 중금속함량은 시간에 따라 감소하였다.

Fig 4.16 Effect of phosphorus addition on the removal of lead(Pb) in
the sediment

납(Pb)의 경우는 Fig 4.16 에서 보는 바와 같이 인화합물과의 고정화 반응에 의하여 1일 후에 초기 함량의 약 20% 내외까지 감소하였으며, 3일까지 고정화 반응시간이 경과함에 따라 고정화에 의한 납함량의 추가적인 감소반응이 진행되었다. 인화합물 주입량에 대한 영향연구에서는 인화합물의 주입량이 2g/kg까지 증가함에 따라 납함량의 제거율도 증가하였다.



Fig 4.17 Effect of phosphorus addition on the removal of nickel (Ni) in
the sediment

Fig 4.18 Effect of phosphorus addition on the removal of copper (Cu) in the sediment

Ni의 경우는 Fig 4.17 에서 보는 바와 같이 인화합물을 주입한 후 1일 후에 34-39mg/kg까지 감소하였으나, 납의 경우와는 달리 1일 이후에 준설퇴적물에 함유된 니켈농도의 변화는 관측되지 않았다. 이 결과는 니켈(Ni)의 경우 고정화반응이 빠르게 진행되어 1일 이내에 평형농도에 도달하였음을 나타낸다. 또한, 1g/kg 이상의 인화합물 주입에 의해 추가적인 니켈(Ni) 성분의 제거는 나타나지 않았다.

구리의 경우는 Fig 4.18 에서 보는 바와 같이 인화합물 주입 1일 후 모든 인 혼합물에서 중금속 농도는 평형상태에 도달하였으며, 그 이후 더 이상의 중금속 고정화 반응이 진행되지 않았다. 또한, 인화합물을 1 g/kg 이상을 주입하였을때 초기 함량의 45% 가량까지 제거되었다.

Fig 4.19 Effect of phosphorus addition on the removal of zinc (Zn) in the sediment

Zn의 경우 Fig 4.19에서와 같이 인화합물의 주입후 고정화 반응은 3일 까지 반응시간이 경과함에 따라 점차 증가하였다. 그러나, 인화합물의 주입량이 1g/kg 이상에서 주입량에 따른 고정화된 중금속량의 차이는 관측되지 않았다.

카드뮴(Cd)의 경우 초기농도가 3mg/kg로서 높지는 않았으나, Fig 4.20에서 보는 바와 같이 시험된 인화합물 주입량 0.5-8.0g/kg 범위에서 고정화 반응에 의한 중금속 함량의 변화는 관측되지 않았다. 이것은 준설퇴적물에 존재하는 카드뮴의 경우 대부분 물리적으로 쉽게 용출되지 않는 구조 내에 존재하기 때문으로 평가되었다.

Fig 4.20 Effect of phosphorus addition on the removal of cadmium(Cd) in the sediment



Fig 4.21 Effect of phosphorus addition on the removal of chromium (Cr) in the sediment

Cr의 경우 자연계에서 주로 음의 전자가를 가진 산화물형태로 존재한다. 따라서, 인산염을 이용한 고정화가 거의 불가능할 것이라는 예측들이 있다. 그러나, Fig 4.21 에서 보는 바와 같이 인화합물을 혼합한 후 반응이 시간이 경과함에 따라 고정화반응에 의한 크롬의 함량도 점차 감소하였다. 또한, 인화합물의 주입량이 8g/kg까지 증가함에 따라 고정화 되어 감소한

크롬의 함량도 약간 증가하였다.

4.2.2 초음파조사에 의한 금속인산염 고정화 성능향상

준설퇴적물 시료에 고정화물질로서 중금속 총당량의 10배의 인화합물을 주입한 후 25.5kHz의 초음파조사 장치에서 112W의 강도에서 30분간 초음파를 조사하였다. Table 4.1 에서는 인산염을 주입하기 전에 비교한 초음파조사 후의 준설퇴적물에 함유된 중금속 농도를 보여주고 있다. 준설퇴적물 시료의 중금속 함량은 Zn>Ni>Pb>Cu>Cd의 순으로 나타났다. 그러나, 인산염 주입 후 30분 초음파를 조사한 경우 중금속은 최대 67%(Ni)에서 89%(Cu)까지 제거되었다. 이결과는 초음파 조사에 의해 금속-인산염의 고정화 반응속도를 크게 증진시킬 수 있음을 의미한다. 따라서, 준설퇴적물에 함유된 중금속은 인산염주입과 초음파 처리에 의하여 유해한 농도 이하로 쉽게 고정화 가능한 것으로 평가되었다.

Metals	P addition	Metal concentrations (mg/Kg DS) before and after P addition					
		S1	S2	S3	S4	S5	S6
Cu	Before	14	16	18	12	12	19
	After	3	3	2	3	4	3
Zn	Before	102	101	106	85	86	54
	After	33	32	34	35	38	19
Cd	Before	6	8	8	16	6	6
	After	BDL	BDL	4	3	3	3
Pb	Before	37	38	31	35	35	29
	After	18	16	18	15	15	8
Ni	Before	25	19	25	24	18	31
	After	12	12	10	8	12	11

Table 4.1 Removal of heavy metals by addition of phosphorous

4.3 준설토의 적조제거 성능평가

4.3.1 적조구제물질의 효능 및 제거기작

실험실에서 f2 배지를 이용하여 배양한 적조생물 *C. polykrikoides* 이 담긴 용액 0.5L에 적조구제물질 및 황토를 각각 1, 5 및 10mg 주입하여 접촉시켰다. 이때 Fig 4.22 는 황토와 적조구제물질에 접촉한 시간에 따른 활성을 가진 적조생물의 개체수의 제거효율을 보여주고 있다. 활성을 가진 적조생물은 준설토적물로부터 제조된 적조구제물질 및 황토의 투여량과 접촉시간이 증가함에 따라 크게 증가하였다. 그러나, 준설토적물로부터 제조된 적조구제물질 및 황토에서 관측된 활성을 가진 적조생물의 개체수의 제거효율은 다소 차이를 보였다. 10mg의 적조구제물질과 황토를 주입하였을 때 접촉시간 30분 이내에 활성을 가진 적조생물은 100% 제거되었다. 황토 1mg을 주입한 경우 30, 60 및 180분후에 적조생물은 75, 81 및 94% 제거되었으며, 5mg을 주입한 경우 60분 후에 그리고 10mg을 주입한 경우 30분 후에 100% 제거되었다. 그러나, 준설토적물로부터 제조한 적조구제물질의 경우는 1mg을 주입한 경우에도 30 및 60분에 94 및 97% 적조생물이 제거되었으며, 접촉시간 180분에서는 100%제거되는 우수한 적조생물 제거효율을 보였다. 특히, 접촉시간 180분 이후에는 세포벽이 파괴되지 않고 정상적으로 남아있는 적조생물은 매우 작은 수에 불과하였으며, 접촉시간 5시간 후에는 모든 적조생물의 세포벽이 확장되거나 부풀어 파괴되었다. 이 결과는 준설토적물로부터 제조한 준설토적물의 경우 황토 이상으로 적조생물에 대한 구제효과가 있음을 보여주는 것이다.

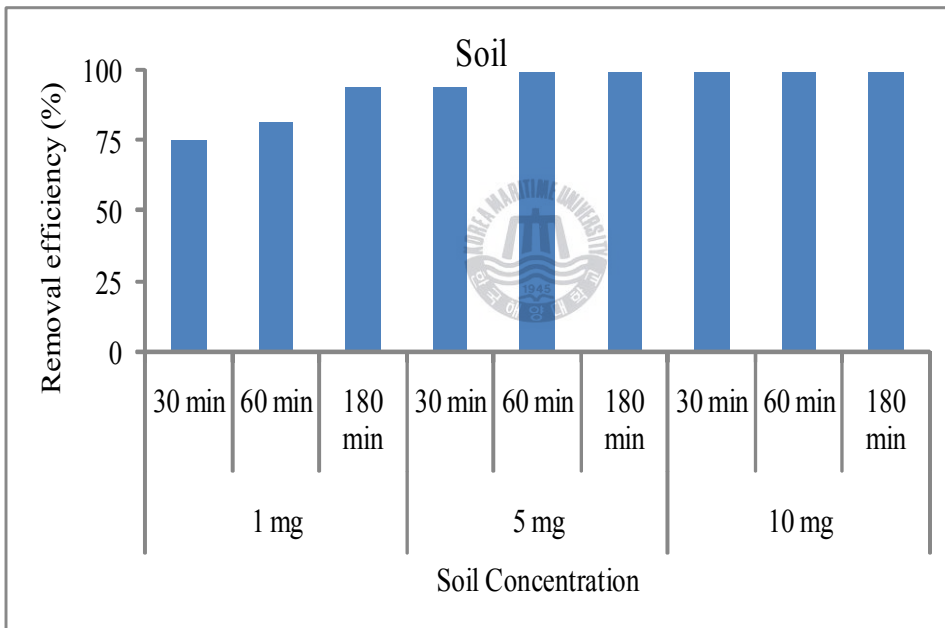
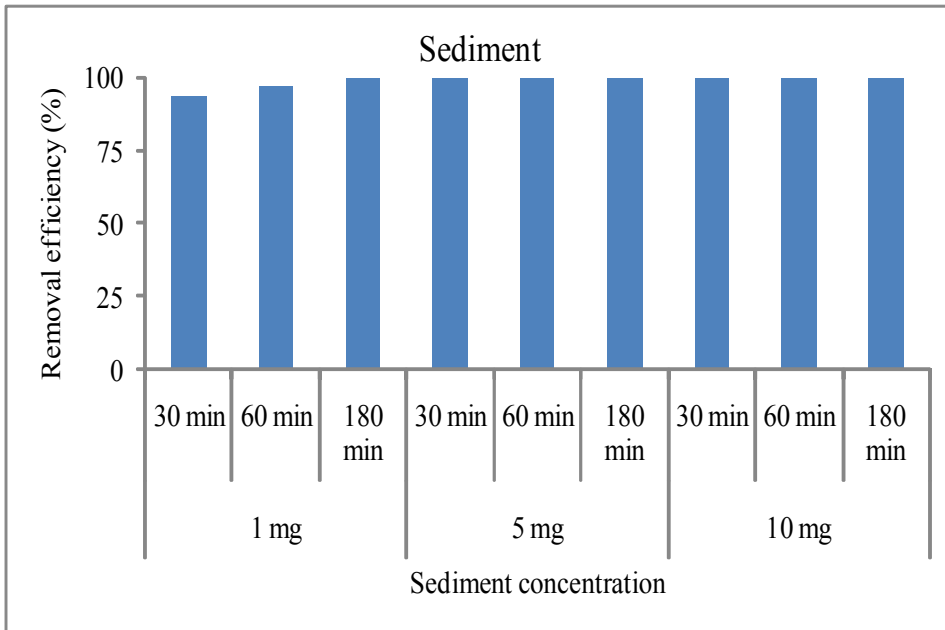


Fig 4.22 Removal efficiency of *C. polykrikoides* by addition of the treated sediment (up) and soil (down)

工學碩士 學位論文

준설퇴적물을 이용한 적조구제 물질
개발 및 활용

Development & Material for Red Tide Control Using
Dredged Sediment It's Application

指導教授 宋 永 彩



2010年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科 李 貞 坤

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vii
제 1장 서론	1
제 2장 문헌연구	3
2.1 적조의 원인 및 피해 현황	3
2.2 우리나라의 적조방제 체제	7
2.3 적조 구제 기술현황	10
2.4 준설 퇴적물의 처리기술	12
제 3장 실험	15
3.1 실험재료	15
3.2 시료의 전처리	17
3.2.1 준설토 체분리	17
3.2.2 유기물 분해	17
3.3 인산염과 초음파를 이용한 중금속의 무해화	20
3.3.1 중금속 고정화	20
3.4 준설토의 적조제거 성능평가	21
3.4.1 적조구제물질의 효능 및 제거기작	21
3.4.2 적조구제물질의 해수 중 거동	23

3.5 준설토 적조구제물질의 현장 효능 검증	24
3.5.1 현장살포장치 연구	24
3.5.2 현장조건 하에서 적조구제물질의 효능검증	24
제 4장 결과 및 고찰	26
4.1 시료의 전처리	26
4.1.1 유기오염물의 안정화를 위한 운전 연구	26
4.1.2 유기물 안정화 효율에 대한 물리화학적 처리의 영향	32
4.2 인산염과 초음파를 이용한 중금속의 무해화	37
4.2.1 인화합물을 이용한 중금속 고정화	37
4.2.2 초음파조사에 의한 금속인산염 고정화 성능향상	42
4.3 준설토의 적조제거 성능평가	43
4.3.1 적조구제물질의 효능 및 제거기작	43
4.3.2 적조구제물질의 해수 중 거동	47
4.4 준설토 적조구제물질의 현장 효능 검증	50
4.4.1 현장살포장치 연구	50
4.4.2 현장 조건하에서 적조구제물질의 효능검증	52
제 5장 결 론	61
참고문헌	63

List of Tables

Table 2.1 Fisheries to be affected by harmful algae	6
Table 2.2 Forecasting criteria for red tide occurrence	9
Table 2.3 Technologies for red tide control	11
Table 3.1 Chemical characteristics of active sludge and dredged soil	16
Table 3.2 Contents of heavy metals in the dredged soil concern levels in soil	16
Table 3.3 Metal concentrations before and after phosphorous addition in the dredged soil	20
Table 3.4 Ingredients of f/2 stock solution(Guillard and Ryther 1962)	21
Table 4.1 Removal of heavy metals by addition of phosphorous	42
Table 4.2 Influence of TSS concentration on various height in the sedimentation	48
Table 4.3 Change of sea water quality after application of the sedi- ment slurry (Velocity=700m/h. Spray area=100 m ²)	54
Table 4.4 Change of TS, VS, nutrient and Chlorophyll a concentration after the sediment spray in the field	55
Table 4.5 Removal of red tide after the sediment spray in the field	57

List of Figures

Fig. 2.1 Harmful algae in fisheries in Korea. <i>Coccolodinium polykrikoides</i> (A), <i>Heterosigma akashiwo</i> (B), <i>Gymnodinium mikimotoi</i> (C), <i>Gyrodinium</i> (D) sp	3
Fig. 2.2 Coastal area affected red tide blooming in Korea	4
Fig. 3.1 Aerobic stabilization system dredged soil	18
Fig. 3.2 Test procedure for red tide remediation material (A: f/2 medium, B: <i>C.ploykrikoides</i> addition, C: s praying of sediment or soil, D: sample collection and storage)	22
Fig. 3.3 Sedimentation tests of red tide remediation materials	23
Fig. 4.1 TCOD variation of the reactor depending on HRT	27
Fig. 4.2 SCOD variation of the reactor depending on HRT	27
Fig. 4.3 TSS variation of the reactor depending on HRT	28
Fig. 4.4 VSS variation of the reactor depending on HRT	28
Fig. 4.5 TKN variation of the reactor depending on HRT	29
Fig. 4.6 NH_4^+ -N variation of the reactor depending on HRT	30
Fig. 4.7 NO_3^- -N variation of the reactor depending on HRT	31
Fig. 4.8 NO_2^- -N variation of the reactor depending on HRT	31
Fig. 4.9 Effect of alkali pretreatment on COD in the reactor	32
Fig. 4.10 Effect of alkali pretreatment on SCOD in the reactor	33
Fig. 4.11 Effect of alkali pretreatment on SCOD in the reactor	34
Fig. 4.12 Effect of NaOH and ultrasound treatment on TCOD in the reactor	35
Fig. 4.13 SEffect of on NaOH and ultrasound treatment SCOD in the	

reactor	35
Fig. 4.14 Effect of on NaOH and ultrasound treatment on TSS in the reactor	36
Fig. 4.15 Effect of on NaOH and ultrasound treatment on VSS in the reactor	37
Fig. 4.16 Effect of phosphorus addition on the removal of lead(Pb) in the sediment	38
Fig. 4.17 Effect of phosphorus addition on the removal of nickel (Ni) in the sediment	38
Fig. 4.18 Effect of phosphorus addition on the removal of copper (Cu) in the sediment	39
Fig. 4.19 Effect of phosphorus addition on the removal of zinc (Zn) in the sediment	40
Fig. 4.20 Effect of phosphorus addition on the removal of cadmium (Cd) in the sediment	41
Fig. 4.21 Effect of phosphorus addition on the removal of chromium (Cr) in the sediment	41
Fig. 4.22 Removal efficiency of <i>C.polykrikoides</i> by addition of the treated sediment (up) and soil (down)	44
Fig. 4.23 Effect of the sediment treatment on the morphological change of red tide (<i>Cochlodinium sp.</i>)	46
Fig. 4.24 Electron microscopy of <i>Cochlodinium sp.</i> (A: Four chain forming cells with an exocellular fibrillar matrix (arrow) Scale bar = 20 μm , B: A higher resolution image of the exocellular matrix)	46
Fig. 4.25 Electron microscopy of the (A) sediment and (B) loess used in this study	47

Fig. 4.26 Effect of sedimentation time on the TSS concentration in the column	49
Fig. 4.27 Dilution unit for the sediment slurry used to control red tide	50
Fig. 4.28 Design of the used to spray the sediment slurry (left) schematic diagram, (right) the product	51
Fig. 4.29 Photograph of nozzle application in the field	51
Fig. 4.30 Field remediation process of the red tide using the sediment slurry	53
Fig. 4.31 Effect of initial density of the red tide on their removal	58
Fig. 4.32 Effect of amount of spray volume on the red tide removal	59
Fig. 4.33 Effect of the sediment slurry spray on the red tide removal over time	60



ABSTRACT

A study on the decontamination of dredged coastal sediment and its utilization for red-tide control were performed. The organic matter contained in the sediment could be stabilized aerobically, but the performance was affected by the content of soluble and degradable organics. For the sediment with high organic content of 2000 mg SCOD/L, the SCOD could be decreased to 400mg/L in the aerobic stabilization reactor with 5days HRT after the acclimation of 60days. In the case of the sediment with lower organic content (100-400mg SCOD/L), the stabilization efficiency was relatively lower than the sediment with higher SCOD. However, the stabilization of organic matter in the sediment could be enhanced by some pretreatments, such as alkaline (NaOH) treatment or ultrasonication, increasing the degradability of the organic matter. The heavy metals contained in sediment could be detoxified by the metal-phosphate immobilization with an ultrasonication, and the immobilization performance was affected by both the equivalent ratio of metal and phosphate and the ultrasonication (intensity, radiation time). The stabilized sediment was quite effective for the red-tide control in near shore coastal sea. When the sediment (diluted to proper concentration) was sprayed on the sea water surface, the sediment particles were quickly settled down to the bottom. During the settling, the tiny particles of the sediment was attached on the surface of the red-tide organisms, and swept out from the sea water. The effectiveness of sediment on the red-tide

organisms could be described by a surface adsorption, a control failure of the osmotic pressure and an expansion and rupture of the cell wall, and the removal from the settling. It was concluded that the dredged sediment could be used as a good material for the red-tide control in coastal sea, if the pollutants including degradable organics and heavy metals were stabilized.

